

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232930

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/00				
A 6 1 L 27/00	F			
C 0 3 B 32/02				
C 0 3 C 3/076				
3/078				

審査請求 未請求 請求項の数37 F D (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-80966  
 (22) 出願日 平成6年(1994)3月28日  
 (31) 優先権主張番号 特願平5-139099  
 (32) 優先日 平5(1993)5月17日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平5-214944  
 (32) 優先日 平5(1993)8月6日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平5-353680  
 (32) 優先日 平5(1993)12月29日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067  
 ティーディーケイ株式会社  
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
 (72) 発明者 野浪 亨  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 (72) 発明者 佐野 達二  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 (72) 発明者 堤 定美  
 京都府京都市右京区太秦森ヶ前町2  
 (74) 代理人 弁理士 石井 陽一

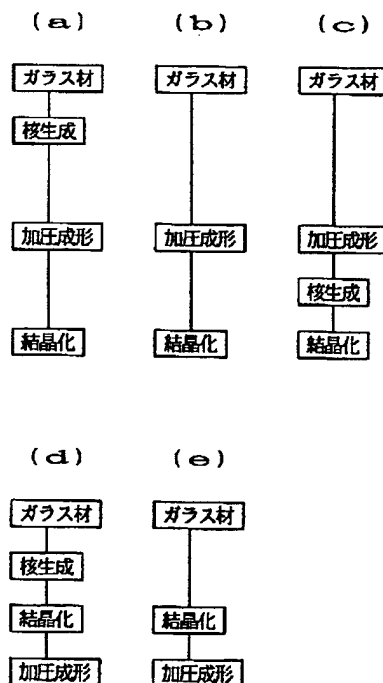
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス材、生体組織代替材、その製造方法および生体組織代替材成形装置

(57) 【要約】

【目的】 生体親和性と機械的強度とが共に高い結晶化ガラスの生体組織代替材を、特殊な製造装置を用いず、しかも短時間で製造可能とする。また、生体親和性と機械的強度とが共に高い結晶化ガラスの生体組織代替材を、機械加工により容易に製造可能とする。

【構成】 軟化点が結晶化温度よりも低く、融点未満の温度で粘性流動が可能なガラス材を、ガラス転移点以上の温度まで加熱して加圧することにより歯冠等の形状に成形し、生体組織代替材とする。成形の際の圧力は、20MPa 以下で済む。



(2)

特開平7-232930

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟化点が結晶化温度よりも低く、融点未満の温度で粘性流動が可能であって、生体組織代替材の製造に用いられることを特徴とするガラス材。

【請求項2】 酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムを含有する非リン酸カルシウム系組成を有する請求項1のガラス材。

【請求項3】 酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムをそれぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ に換算したとき、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ の合計含有量が全体の少なくとも70重量%を占め、これらの合計中における比率が

$\text{SiO}_2$  : 40~70重量%、

$\text{CaO}$  : 20~50重量%、

$\text{MgO}$  : 8~30重量%

である請求項2のガラス材。

【請求項4】  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ の合計含有量が全体の少なくとも80重量%を占める請求項3のガラス材。

【請求項5】 Na、K、B、Al、Ba、Fe、Zr、Ce、Au、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Li、Bi、Co、V、Pd、Pt、Sn、Sb、F、Mn、Sr、Nb、Ta、YおよびCaから選択される少なくとも1種の元素が含有される請求項2ないし4のいずれかのガラス材。

【請求項6】 20重量%以下の $\text{TiO}_2$ を含む請求項2ないし5のいずれかのガラス材。

【請求項7】 10重量%以下の $\text{ZrO}_2$ を含む請求項6のガラス材。

【請求項8】 結晶化温度が1000℃以下である請求項1ないし7のいずれかのガラス材。

【請求項9】 1000℃以下かつ20MPa以下で20%以上の変形を示す請求項1ないし8のいずれかのガラス材。

【請求項10】 前記生体組織代替材が人工歯冠である請求項1ないし9のいずれかのガラス材。

【請求項11】 ガラス材を、その融点未満の温度において、粘性流動現象を利用して加圧成形し、生体組織代替材を得ることを特徴とする生体組織代替材の製造方法。

【請求項12】 加圧成形前のガラス材の結晶化率よりも高い結晶化率を有する生体組織代替材を製造する請求項11の生体組織代替材の製造方法。

【請求項13】 加圧成形と同時にまたは加圧成形後に、ガラス材に結晶化処理を施す請求項11または12の生体組織代替材の製造方法。

【請求項14】 前記ガラス材が請求項1ないし10のいずれかのガラス材である請求項11ないし13のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項15】 結晶化処理の前にガラス材に核生成処

理を施す請求項13または14の生体組織代替材の製造方法。

【請求項16】 ガラス材に核生成処理を施した後、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形し、加圧成形と同時にあるいは加圧成形後にガラス材を結晶化する請求項13ないし15のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項17】 20MPa以下の圧力で加圧成形する請求項11ないし16のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項18】 結晶化温度より50℃高い温度以下でガラス材を加圧成形する請求項11ないし17のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項19】 加圧成形時のガラス材の結晶化率が50体積%以下である請求項11ないし18のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項20】 加圧成形時のガラス材の温度が、その融点の0.8倍以下である請求項11ないし19のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項21】 加圧成形時のガラス材の粘度が10<sup>3</sup>ポイズ以下である請求項11ないし20のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項22】 ガラス材の成形後、ガラス材の温度がそのガラス転移点以上であるときに加圧を解除する請求項11ないし21のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項23】 型および押し型を有し、前記型が、成形空間と、スプルーを介して前記成形空間に通じる押し型挿入孔とを有する生体組織代替材成形装置を用いて、押し型挿入孔内にガラス材を投入した後、押し型挿入孔内に押し型を押し込むことにより加圧成形を行なう請求項11ないし22のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項24】 成形空間に通じる抜け穴を有する型を用いる請求項23の生体組織代替材の製造方法。

【請求項25】 押し型挿入孔の内面が加圧方向とほぼ平行である型を用いる請求項23または24の生体組織代替材の製造方法。

【請求項26】 押し型挿入孔の内面が1/5以下のテーパをもつ型を用いる請求項23または24の生体組織代替材の製造方法。

【請求項27】 スプルーが加圧方向に対し傾斜している型を用いる請求項23ないし26のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項28】 成形空間の形状に対応した断面形状のスプルーを有する型を用いる請求項23ないし27のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項29】 押し型挿入孔の内面の少なくとも一部を覆うように、型構成材よりも圧縮強度の高い高強度材を設けた型を用いる請求項23ないし28のいずれかの

3

生体組織代替材の製造方法。

【請求項30】 押し型挿入孔の内面に対向する表面の少なくとも一部が、型構成材よりも圧縮強度の高い高強度材から構成されている押し型を用いる請求項29の生体組織代替材の製造方法。

【請求項31】 型構成材の圧縮強度が加圧成形後に20MPa以下である請求項29または30の生体組織代替材の製造方法。

【請求項32】 高強度材の圧縮強度が15MPa以上である請求項29ないし31のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項33】 結晶化処理後のガラス材に切削加工を施す工程を有する請求項12ないし32のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

【請求項34】 請求項1ないし10のいずれかのガラス材を結晶化した後、切削加工を施す工程を有することを特徴とする生体組織代替材の製造方法。

【請求項35】 請求項11ないし34のいずれかの方法により製造されたことを特徴とする生体組織代替材。

【請求項36】 ディオプサイド結晶が分散している請求項35の生体組織代替材。

【請求項37】 請求項23ないし32のいずれかの生体組織代替材の製造方法の成形工程に用いられることを特徴とする生体組織代替材成形装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、人工歯冠、人工歯根、人工骨、骨ネジ、人工気管等の生体組織代替材と、その製造方法と、その製造に用いるガラス材および成形装置とに関する。

【0002】

【従来の技術】人工歯冠、人工歯根、人工骨、人工関節、骨充填材等の生体硬組織代替材には、各種の生体用セラミックスが用いられている。生体用セラミックスとしては、生体親和性が良好で機械的強度も高いことから結晶化ガラスが注目されている。生体において利用される結晶化ガラスについては、例えば以下に挙げる提案がなされている。

【0003】特公平4-69094号公報では、CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> およびAlを含み、Ca/Pが0.35~0.49であるリン酸カルシウム系結晶化ガラスが歯科材料用として提案されている。同公報では、遠心鋳造法によりガラスの成形体を製造した後、結晶化のための熱処理を施している。この方法ではガラスの成形に遠心鋳造法を用いるので、ガラスを熔融する必要がある。このため、融点の高い高強度のガラス組成を使うことが困難である。したがって、繰り返し大きな衝撃が加わる生体組織代替材に適用した場合、十分な信頼性が得られない。実際、同公報で用いているリン酸カルシウム系結晶化ガラスは機械的強度が十分とはいえず、ガラス成分の

(3)

特開平7-232930

4

溶出量も多い。また、鋳造法では冷却時のガラスの収縮が大きく、寸法精度を良好に保つことが難しい。さらに、鋳造法では泡が混入して強度が不十分となりやすく、泡による不良品の発生率も高い。この結晶化ガラスは人工歯冠へ適用する場合に特に問題が大きい。人工歯根は、患者ごとに異なる形状や寸法とする必要がないので規格品の大量生産が可能であるが、人工歯冠は各患者に合わせた形状とする必要があるため、歯科医師や歯科技工士が簡易な手段で成形できることが強く要求される。しかし、歯科医師や歯科技工士が鋳造法による成形を行なうことは困難である。また、鋳造法を用いる場合にはガラスの結晶化は成形後になるが、この結晶化は非晶質ガラスからの結晶化であるため、熱処理時間が長くなる。例えば、同公報の実施例では結晶化に10~20時間要している。

【0004】特公平4-36107号公報には、人工骨や歯科材料に用いられる結晶化ガラスが開示されている。この結晶化ガラスは、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有しない非リン酸カルシウム系組成である。この結晶化ガラスは、ガラス粉末を成形して焼成し、さらに結晶化処理を施して製造されている。このようにガラス粉末を成形して焼成する方法では、歯冠など複雑な形状のものの成形が難しい。また、同公報では成形に静水圧プレスを用いており、焼成温度も1050℃と高温なので、歯科医院では実施が難しい。また、昇温速度が30~60℃/hr、降温速度が30~120℃/hrと遅いので、製造に長時間を要する。焼成時の収縮率が大きいので寸法精度が低い。強度の高い組成であったとしても、粉末を成形後に焼成した場合には十分な強度が得られない。ガラスを粉末化するためには、熔融ガラスを水冷ローラーの間に流すなどしてリボン状にする必要があるため、製造に手間がかかり低コスト化が難しい。また、この方法では、焼成後に気孔が残りがちである。

【0005】特開昭62-70244号公報には、結晶化ガラスからなる歯冠材料が開示されている。この歯冠材料は、熔融した原料を鋳造型に注入して成形した後、熱処理することにより得られるものである。この歯冠材料では、前記熱処理により、機械加工性に優れたNa・Mg<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>AlO<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>結晶(雲母)と、機械的強度に優れたLi<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>結晶(β-ユークリプタイト)およびLi<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>(β-スポジウム)結晶とが析出する。そして、結晶成長を制御し機械的強度を向上させるためにTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>を加え、また、色を制御するためにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMnOを加える。しかし、同公報の実施例で得られている曲げ強度は2000~2700kg/cm<sup>2</sup>であり、十分とはいえない。また、成形に鋳造法を用いるため、上記のような問題が生じる。

【0006】特開昭62-12637号公報には、ガラスセラミックス製の歯冠が開示されている。この歯冠

(4)

特開平7-232930

5

は、溶融したガラスを成形した後、熱処理を施すことにより、雲母結晶相とスポンジウム結晶相とを析出させて製造されるものである。同公報では、このガラスセラミックスが切削加工性および機械的強度に優れたものであるとしているが、同公報には切削加工性および機械的強度の具体的評価は記載されていない。また、成形に鋳造法を用いるため、上記のような問題が生じる。

【0007】特開平3-174340号公報には、カルシウム-カリウム雲母結晶と、エンスタタイト結晶、オケルマナイト結晶およびジオプサイド結晶の少なくとも1種とを含むか、カルシウム-カリウム-ナトリウム雲母結晶と、エンスタタイト結晶、オケルマナイト結晶、ジオプサイド結晶、アノーサイト結晶およびリヒタイト結晶の少なくとも1種とを含むガラスセラミックスからなる人工歯冠が開示されている。同公報では、これらのガラスセラミックスが、天然歯に近い硬度をもち、機械的強度、機械加工性に優れ、耐食性、透光性などにも優れるとしている。しかし、このような結晶構造をもつガラスセラミックスは、つやが不十分であり、歯冠として用いるには審美的に問題がある。また、生体活性も不十分である。同公報には、歯冠形状に成形する方法として、切削加工の他に鋳造法が開示されているが、鋳造法では上記のような問題が生じる。

【0008】特開平3-88744号公報には、バリウム-カルシウム雲母結晶と、エンスタタイト結晶、フォルステライト結晶およびジオプサイド結晶の少なくとも1種か、バリウム-カルシウム雲母結晶と、エンスタタイト結晶、フォルステライト結晶、ジオプサイド結晶および正方晶ジルコニア結晶の少なくとも1種とを含むガラスセラミックスが開示されている。同公報の実施例では、最大5000kg/cm<sup>2</sup>の曲げ強度が得られているが、このガラスセラミックスはマシナブルセラミックスとして用いられるものであり、人工歯冠等の生体用材料への応用は考えられていない。実際、このような結晶構造をもつガラスセラミックスは、つやが不十分であり、歯冠として用いるには審美的に問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生体親和性と機械的強度とが共に高い結晶化ガラスの生体組織代替材を、特殊な製造装置を用いず、しかも短時間で製造可能とすることであり、本発明の他の目的は、生体親和性と機械的強度とが共に高い結晶化ガラスの生体組織代替材を、機械加工により容易に製造可能とすることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(37)の本発明により達成される。

(1)軟化点が結晶化温度よりも低く、融点未満の温度で粘性流動が可能であって、生体組織代替材の製造に用いられることを特徴とするガラス材。

6

(2)酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムを含有する非リン酸カルシウム系組成を有する上記(1)のガラス材。

(3)酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムをそれぞれSiO<sub>2</sub>、CaOおよびMgOに換算したとき、SiO<sub>2</sub>、CaOおよびMgOの合計含有量が全体の少なくとも70重量%を占め、これらの合計中における比率が

SiO<sub>2</sub> : 40～70重量%、

CaO : 20～50重量%、

MgO : 8～30重量%

である上記(2)のガラス材。

(4)SiO<sub>2</sub>、CaOおよびMgOの合計含有量が全体の少なくとも80重量%を占める上記(3)のガラス材。

(5)Na、K、B、Al、Ba、Fe、Zr、Ce、Au、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Li、Bi、Co、V、Pd、Pt、Sn、Sb、F、Mn、Sr、Nb、Ta、YおよびCaから選択される少なくとも1種の元素が含有される上記(2)ないし(4)のいずれかのガラス材。

(6)20重量%以下のTiO<sub>2</sub>を含む上記(2)ないし(5)のいずれかのガラス材。

(7)10重量%以下のZrO<sub>2</sub>を含む上記(6)のガラス材。

(8)結晶化温度が1000℃以下である上記(1)ないし(7)のいずれかのガラス材。

(9)1000℃以下かつ20MPa以下で20%以上の変形を示す上記(1)ないし(8)のいずれかのガラス材。

(10)前記生体組織代替材が人工歯冠である上記(1)ないし(9)のいずれかのガラス材。

(11)ガラス材を、その融点未満の温度において、粘性流動現象を利用して加圧成形し、生体組織代替材を得ることを特徴とする生体組織代替材の製造方法。

(12)加圧成形前のガラス材の結晶化率よりも高い結晶化率を有する生体組織代替材を製造する上記(11)の生体組織代替材の製造方法。

(13)加圧成形と同時にまたは加圧成形後に、ガラス材に結晶化処理を施す上記(11)または(12)の生体組織代替材の製造方法。

(14)前記ガラス材が上記(1)ないし(10)のいずれかのガラス材である上記(11)ないし(13)のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(15)結晶化処理の前にガラス材に核生成処理を施す上記(13)または(14)の生体組織代替材の製造方法。

(16)ガラス材に核生成処理を施した後、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形し、加圧成形と同時にあるいは加圧成形後にガラス材を結晶化する上記

(13)ないし(15)のいずれかの生体組織代替材の製造

(5)

特開平7-232930

7

8

方法。

(17) 20MPa 以下の圧力で加圧成形する上記 (11) ないし (16) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(18) 結晶化温度より 50℃ 高い温度以下でガラス材を加圧成形する上記 (11) ないし (17) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(19) 加圧成形時のガラス材の結晶化率が 50 体積% 以下である上記 (11) ないし (18) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(20) 加圧成形時のガラス材の温度が、その融点の 0.8 倍以下である上記 (11) ないし (19) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(21) 加圧成形時のガラス材の粘度が 10<sup>9</sup> ポイズ以下である上記 (11) ないし (20) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(22) ガラス材の成形後、ガラス材の温度がそのガラス転移点以上であるときに加圧を解除する上記 (11) ないし (21) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(23) 型および押し型を有し、前記型が、成形空間と、スプルーを介して前記成形空間に通じる押し型挿入孔とを有する生体組織代替材成形装置を用いて、押し型挿入孔内にガラス材を投入した後、押し型挿入孔内に押し型を押し込むことにより加圧成形を行なう上記 (11) ないし (22) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(24) 成形空間に通じる抜け穴を有する型を用いる上記 (23) の生体組織代替材の製造方法。

(25) 押し型挿入孔の内面が加圧方向とほぼ平行である型を用いる上記 (23) または (24) の生体組織代替材の製造方法。

(26) 押し型挿入孔の内面が 1/5 以下のテーパをもつ型を用いる上記 (23) または (24) の生体組織代替材の製造方法。

(27) スプルーが加圧方向に対し傾斜している型を用いる上記 (23) ないし (26) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(28) 成形空間の形状に対応した断面形状のスプルーを有する型を用いる上記 (23) ないし (27) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(29) 押し型挿入孔の内面の少なくとも一部を覆うように、型構成材よりも圧縮強度の高い高強度材を設けた型を用いる上記 (23) ないし (28) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(30) 押し型挿入孔の内面に対向する表面の少なくとも一部が、型構成材よりも圧縮強度の高い高強度材から構成されている押し型を用いる上記 (29) の生体組織代替材の製造方法。

(31) 型構成材の圧縮強度が加圧成形後に 20MPa 以下である上記 (29) または (30) の生体組織代替材の製造方法。

(32) 高強度材の圧縮強度が 15MPa 以上である上記

(29) ないし (31) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(33) 結晶化処理後のガラス材に切削加工を施す工程を有する上記 (12) ないし (32) のいずれかの生体組織代替材の製造方法。

(34) 上記 (1) ないし (10) のいずれかのガラス材を結晶化した後、切削加工を施す工程を有することを特徴とする生体組織代替材の製造方法。

(35) 上記 (11) ないし (34) のいずれかの方法により製造されたことを特徴とする生体組織代替材。

(36) ディオプサイド結晶が分散している上記 (35) の生体組織代替材。

(37) 上記 (23) ないし (32) のいずれかの生体組織代替材の製造方法の成形工程に用いられることを特徴とする生体組織代替材成形装置。

【0011】

【作用および効果】本発明では、ガラス材をそのガラス転移点以上かつ融点未満の温度とし、ガラスの粘性流動現象を利用して加圧成形して、歯冠等の所望の形状とし、生体組織代替材を得る。ガラスの粘性流動を利用することにより、20MPa 程度以下の圧力で所望の形状に成形可能となる。

【0012】本発明で好ましく用いるガラス材は、ディオプサイド (CaO・MgO・2SiO<sub>2</sub>) 結晶を生成し得る組成である。本発明者らは、この組成のガラスが生体活性材料であって、かつ、ガラス転移点から結晶化温度付近までの間、特に軟化点から結晶化温度付近までの間における粘度が低く、加圧成形が極めて容易であることを知見して本発明を完成した。ガラス材の組成を特公平4-36107号公報に開示されている範囲とすると、粘度の低下が不十分となる傾向がある。

【0013】本発明では、主として以下に挙げる効果を実現する。

【0014】① ガラス材を融点以下、好ましくは結晶化温度付近より低い温度、例えば 1000℃ 以下、さらには 900℃ 以下で加圧することにより成形することができる。このため、歯科医師や歯科技工士が使用している通常の炉での加熱が可能である。また、空气中で成形した場合でもガラス材の酸化による変質が生じないので、雰囲気制御をする必要がない。また、ガラス材の型離れがよい。また、着色剤として金属化合物などを用いたときでも、それらが燃焼することがない。

【0015】② 20MPa 以下、さらには 1MPa 以下の圧力で成形が可能である。このため特殊な加圧装置が不要で、例えばハンドプレスや鋳を使用するだけで成形することができる。また、高強度の型も必要ない。したがって、通常の歯科医院で容易に成形を行なうことができる。

【0016】③ 本発明で好ましく用いるディオプサイド領域の組成を有する結晶化ガラスは強度が極めて高い

(6)

特開平7-232930

9

が、高融点（通常、1400℃以上）であるため鑄造が殆ど不可能である。しかし、上記した加圧成形法ではディオブサイド領域の組成を有する結晶化ガラスが高温状態を経ることなく容易に得られる。しかも、ディオブサイド領域の組成を有する結晶化ガラスは生体活性を有するため、生体組織代替材として好適である。

【0017】④ 粉末を成形して焼結する方法と異なり、成形用の特殊な型や装置（CIP等）が不要であり、従来の歯科用鑄造用型が使用可能である。

【0018】⑤ 粉末を成形して焼結する方法では、成形体中に気孔が存在するため焼結時の収縮率が大きく、寸法精度の良好なものは得にくい。一方、本発明ではバルク状のガラス材を加圧して成形するため気孔の発生がない。また、本発明で用いるガラスは熱膨張率が非常に小さい。このため、本発明では型に忠実な精度の高い生体組織代替材が得られる。

【0019】⑥ 粉末を成形する方法では複雑な形状になる歯冠などは製造しにくい。本発明ではバルク状のガラス材を軟化、流動させることにより成形するため、鑄造法と同様に複雑な形状が簡単に得られる。また、成形体の均質性も良好である。しかも鑄造法と異なり、泡の混入は殆ど認められないので、より高い強度が得られ、不良品の発生も激減する。

【0020】⑦ 鑄造法と異なり成形時にガラス材を溶解しないので、図1の(a)、(d)および(e)にそれぞれ示すように、成形前にガラス材の核生成や結晶化を行なっておくことができる。すなわち、例えば本発明を歯冠の製造に適用する場合、歯科医師や歯科技工士に渡す前にガラス材の核生成や結晶化を行なえる。したがって、成形から歯冠完成までの時間が著しく短縮される。また、本発明のガラス材は結晶化時間が短いので、図1の(b)および(c)にそれぞれ示すように、加圧成形後あるいは加圧成形と同時に結晶化する場合でも、短時間で結晶化ガラス製品が得られる。例えば、従来、非晶質ガラスを成形し、これを結晶化する場合には6～12時間程度を要していたが、本発明では僅か3時間程度以下で結晶化ガラスの歯冠が得られる。

【0021】⑧ 本発明では、均質なガラスを溶解しないで成形・結晶化するので、十分に高い強度が得られる。成形時にガラス材の一部が溶解すると、結晶化後の組織構造が均質にならずに十分な強度が得られないおそれがあるが、融点の0.8倍の温度以下で成形すれば、ガラス材の局所的な溶解をほぼ完全に防ぐことができる。また、ガラスは溶解により失透することがあり、冷却時に歪が生じて強度が低下することもあるが、本発明ではこれらも防ぐことができる。

【0022】特開昭62-231655号公報には、加熱によって可塑化され得るセラミック材または合金を成形して歯科器具を製造する方法が記載されているが、結晶化ガラスについての記載はない。同公報の実施例にお

10

いて歯冠を製造する際には、ガラス形成のための基材と、必要な強度を付与するためのアルミニウム酸化物と、 $K_2O$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $CaO$ 、 $B_2O_3$ 等のフラックスと、グリセリン等の可塑材とを混合したものを成形している。この実施例ではガラスを結晶化させていないため、強度確保のためにアルミニウム酸化物を用いていると考えられるが、本発明により製造される結晶化ガラスと比べると強度が不十分である。また、フラックスを含むため均質に結晶化できないので、たとえ結晶化させた場合でも十分な強度を得ることは難しい。また、ガラスには、通常、着色剤として金属化合物が添加されるが、同公報のように加圧時の温度が1000℃を大きく超えていると、着色剤が昇華して所望の着色が得られなくなってしまう。

【0023】本発明では、 $SiO_2$ 、 $CaO$ および $MgO$ を主成分とするガラス材に、 $TiO_2$ を所定量添加することにより切削性が著しく改善される。また、 $TiO_2$ に加え $ZrO_2$ を添加することにより、強度が著しく向上する。このため、これらの組成のガラス材は、機械加工が容易で、加工後の寸法精度が良好である。したがって、例えば、CAD/CAMシステムなどによる精密な切削に適し、人工歯冠や人工歯根などの製造に好適である。また、加工対象物のガラス材を上記した粘性流動を利用する加圧成形法で成形すれば、強度を損なうことなく様々な寸法の加工対象物が得られるので、切削加工時のガラス材の無駄を最小限に抑えることができ、低コスト化に寄与する。

【0024】本発明では、ガラス材を成形する装置において、図3～5に示すように、押し型挿入孔23の内面を小さなテーパとするか、テーパを設けないことにより、押し型挿入孔23と押し型4との隙間から軟化したガラス材3が逆流することを防ぐことができ、ガラス材の使用量を減らすことができる。

【0025】また、図3～図5に示すように、成形空間21に通じる抜け穴24を設けた型を用いることにより、加圧時にガラス材の一部を逃がすことができるので、ガラス材の成形空間内への充填が容易となつて、型に忠実な成形体が低圧力で容易に得られる。抜け穴24は、加圧時に型2に過度の圧力が加わることを防ぐので、型2のクラック発生も防止され、成形不良品の発生率が激減する。

【0026】また、図5に示すように、成形空間21と押し型挿入孔23とをつなぐスプルー22を加圧方向に対し傾斜させることにより、ガラス材の成形空間内への充填が容易となつて、型に忠実な成形体が低圧力で得られる。しかも、加圧の際の型2のクラック発生を防ぐことができる。

【0027】また、スプルー22の断面形状を、成形空間の形状に対応したものとすれば、成形空間21に極めて忠実な形状の成形体が低い圧力で容易に得られる。

(7)

特開平7-232930

11

12

【0028】また、図10～12に示すように、押し型挿入孔23の内面の少なくとも一部に、型2構成材よりも圧縮強度の高い高強度材25を設ければ、高強度材25により成形時の型2のクラック発生を防ぐことができ、しかも、型構成材に圧縮強度の低いものを用いることができるので、成形体を型から分離する際に成形体の破損を防ぐことができる。そして、さらに、図13の(a)、(b)および(c)に示すような押し型4、すなわち、押し型挿入孔23の内面向対する表面の少なくとも一部が、型2構成材よりも圧縮強度の高い材質から構成されている押し型4を用いれば、成形時の押し型4の破損を防ぐことができる。

【0029】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0030】＜ガラス材＞本発明の生体組織代替材の製造に用いるガラス材の組成は特に限定されず、粘性流動を利用した加圧成形が可能な各種組成から適宜選択すればよく、例えば、 $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  (Monticellite)、 $2\text{CaO-MgO-2SiO}_2$  (Akermanite)、 $2(\text{Mg, Ca})\text{O-SiO}_2$  (Forsterite)、 $\beta\text{-(Ca, Mg)O-SiO}_2$  (Wollastonite)、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  (Nephelite)、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$  (Albite)、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$  (Jadeite)、 $\text{MgO-TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Andalusite)、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  (Mullite)、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  (Anorthite)、 $2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Gehlenite)、 $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-3SiO}_2$  (Grossularite)などの少なくとも1種が析出可能な組成を好ましく用いることができる。ただし、加圧成形が極めて容易であることから、酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムを含有する非リン酸カルシウム系組成を有し、軟化点が結晶化温度よりも低いガラスから構成されるガラス材を用いることが好ましい。

【0031】具体的な組成としては、酸化ケイ素、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムをそれぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ に換算したとき、これらの合計含有量がガラス材全体の少なくとも70重量%を占めることが好ましく、少なくとも80重量%を占めることがより好ましい。残部は、通常、着色剤や結晶化促進剤などである。前記合計含有量が少なすぎると生体活性や粘性流動性などの本発明の特徴が失われることがあり、強度が低下することもある。 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ の合計中における比率は

$\text{SiO}_2$  : 好ましくは40～70重量%、より好ましくは53～70重量%、

$\text{CaO}$  : 好ましくは20～50重量%、より好ましくは20～35重量%、

$\text{MgO}$  : 好ましくは8～30重量%、より好ましくは

10～25重量%  
である。

【0032】これらの範囲を外れると、

① 加圧成形の際の粘度低下が不十分となり、加圧時にガラス材が破壊されてしまうことがある。

② ガラス化しにくくなる。

③ 粘度が低下する温度が高くなって、加圧成形の際に高温まで加熱する必要が生じる。

④ 溶融温度が高くなる。

⑤ ディオプサイド結晶の析出温度が高くなる。

⑥ 析出する結晶の種類や量の変化が著しくなる。

【0033】より具体的には、 $\text{SiO}_2$ が少なすぎるとガラス化しにくく、また、強度も低くなる。 $\text{SiO}_2$ が多すぎると溶融温度が高くなる。 $\text{CaO}$ が少なすぎると結晶の析出が少なくなる。 $\text{CaO}$ が多すぎると失透しやすくなり、また、ディオプサイド結晶の析出量が少なくなる。 $\text{MgO}$ が少なすぎるとディオプサイド結晶の析出量が少なくなる。 $\text{MgO}$ が多すぎると失透しやすくなる。

【0034】これらの酸化物以外に、着色剤や結晶化促進剤、あるいは作業性向上剤として各種元素ないしその化合物が添加されてもよい。これらの好ましい具体例としては、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Y}$ および $\text{Ca}$ から選択される1種以上が挙げられる。これらのうち、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ca}$ などは着色剤としての作用を示し、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{F}$ などは結晶化促進剤としての作用を示し、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ などは作業性向上作用を示す。なお、作業性向上剤は、ガラス化を容易にしたり、粘度を低くする作用を示すものである。

【0035】これらの元素は、単体として添加しても化合物として添加してもよい。これらの元素の化合物としては、酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などが好ましい。

【0036】より具体的には、結晶化後のガラス材を後述するように切削加工する場合には、 $\text{TiO}_2$ を含有させることが特に好ましい。 $\text{TiO}_2$ の添加により、強度および切削性が向上すると共に、結晶化が促進される。また、つやのある外観が得られ、天然歯に近似した色調および透光性が得られて審美性が向上するため、歯冠や人工骨に好適である。ガラス材中の $\text{TiO}_2$ の含有率は20重量%以下であることが好ましく、7～15重量%であると強度が極めて高くなり、例えば300MPa以上の曲げ強度が得られる。 $\text{TiO}_2$ が少ないと結晶化が不十分になりやすく、多いと強度が低下する傾向にある。

【0037】ガラス材には、 $\text{TiO}_2$ に加え、 $\text{ZrO}_2$

(8)

特開平7-232930

13

を含有させることが好ましい。ZrO<sub>2</sub>の添加により、特に強度および切削性が向上するので、切削加工する場合に好ましい。ZrO<sub>2</sub>の含有率は10重量%以下であることが好ましく、0.1~2重量%であると強度が極めて高くなる。ZrO<sub>2</sub>が少ないと強度向上効果が不十分となり、多いと切削性が低下する傾向にある。TiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>との複合添加により、強度および切削性を著しく向上させることができ、300MPa以上の曲げ強度が容易に得られる。

【0038】TiO<sub>2</sub>、あるいはTiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>を所定量含む場合、上記のような高強度が得られるので、インレーやアンレーなどだけではなく、人工骨や歯科用ブリッジ材にも好適である。

【0039】また、Sr、Nb、Ta、Y、Ca、Fe等を添加することにより、歯冠として好ましい色調に着色することができる。これらの元素の含有率は、それぞれSrO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して、合計で5重量%以下とすることが好ましい。5重量%を超えると強度が低下する傾向にある。

【0040】また、AgCl、Ag<sub>2</sub>O、AuCl<sub>3</sub>等を合計で0.01~1.0重量%添加すると、結晶化が良好となる。合計添加量が多すぎると、異常に着色が生じたり、結晶化が進みすぎたりする。

【0041】ガラス材は、軟化点が結晶化温度より低く、その差が好ましくは20℃以上、より好ましくは50℃以上である。結晶化温度と軟化点との差が小さすぎると、後述する加圧成形が困難となる。

【0042】ガラス材の結晶化温度は、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下であり、通常、600℃以上である。結晶化温度が高すぎると本発明の効果が実現しない。

【0043】ガラス材の軟化点は、通常、500℃以上であり、ガラス転移点は、通常、400~900℃である。

【0044】ガラス材は、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下の温度において、好ましくは20MPa以下、より好ましくは5MPa以下、さらに好ましくは1MPa以下、最も好ましくは0.1MPa以下の圧力で、20%以上、さらには30%以上の変形を示し、60%以上の変形も可能である。

【0045】変形に関するこのような性質や、上記した軟化点と結晶化温度との関係は、前述した範囲から組成を適宜選択することにより容易に実現することができる。

【0046】ガラス材の形状や寸法は用途に応じて適宜決定すればよいが、成形が容易な形状、例えば人工歯冠製造の場合には円錐台状、円柱状、球状等とすることが好ましい。成形の際の気泡の混入を防止するためや、機械的強度を低下させないため、均質な成形体を得るため

14

には、1個の成形体の製造に1個のガラス材を用いることが好ましい。すなわち、複数のガラス材やガラス粉末を成形の際に接合する方法は用いないことが好ましい。ただし、必要に応じて2個以上のガラス材を用いてもよい。

【0047】なお、本発明では加圧成形の際に、ガラス材軟化のためのフラックスや可塑性剤などは添加しない。

【0048】＜製造方法＞本発明では、ガラス材を加圧成形するか、加圧成形後、切削加工を施すか、ガラス材を加圧成形せずに切削加工を施して、生体組織代替材を製造する。

【0049】加圧成形を利用する方法の概要を、図1に示す。

【0050】ガラス材は、原料を溶融し、これを急冷することにより製造する。溶融は、白金や石英、アルミナ等のろつばなどを用いて、好ましくは10秒間~20時間、より好ましくは1分間~2時間行なう。溶融温度は組成によって異なるが、通常、1400℃以上であり、原料には、酸化物や、溶融時に酸化物を生成し得る物質、例えば炭酸塩、重炭酸塩、水酸化物などを用いることができる。加熱時に、原料同士の反応により複合酸化物が形成される。溶融は、通常、空気中で行なう。急冷の方法は、冷却後に非晶質ガラスとできる方法であれば特に制限はなく、例えば、鉄板、カーボン、水中、型などに流し出す方法を用いることができる。型には、クリストバライトやリン酸カルシウムなどからなる歯科用の埋没材を用いることができる。

【0051】なお、ガラスを均質化するために、溶融→冷却→粉碎→再溶融を繰り返すか、高周波誘導加熱を行なってもよい。

【0052】このようにして製造した非晶質のガラス材を、結晶化ガラスの生体組織代替材とするために、本発明では図1の(a)~(e)に示す方法を用いることが好ましい。

【0053】図1の(a)の方法では、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形し、加圧成形と同時にあるいは加圧成形後にガラス材を結晶化する。

【0054】図1の(b)の方法では、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形し、加圧成形と同時にあるいは加圧成形後にガラス材を結晶化する。

【0055】図1の(c)の方法では、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形した後、ガラス材に核生成処理を施し、次いで、ガラス材を結晶化する。

【0056】図1の(d)の方法では、ガラス材に核生成処理を施し、次いで、ガラス材を結晶化した後、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形する。

【0057】図1の(e)の方法では、ガラス材を結晶化した後、ガラス材をそのガラス転移点以上の温度で加圧成形する。

【0058】これらの方法において、核生成処理は、ガ



15

ラスを均一に結晶化するために必要に応じて施される。ガラス材の組成によっては、結晶が異常に成長して所望の色調が得られなかったり強度が不十分となったりするが、このような場合、結晶化処理の前に核生成処理を施すことにより均一に結晶化することが可能となるので、核生成処理は外観が重要視される歯冠に適用する際に特に有効である。また、核生成処理を施すことにより、結晶化に要する時間を短縮することもできる。核生成処理の条件は特に限定されないが、核生成温度付近、好ましくは核生成温度から $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で10分間～30時間程度熱処理すればよい。通常、保持温度は $250\sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ とする。なお、核生成温度が結晶化温度に近い場合には、核生成処理を省略しても影響は少ない。

【0059】図1の各方法における加圧成形時の温度は、ガラス材のガラス転移点以上であり、好ましくは20MPa以下で成形が可能な温度範囲である。上記組成範囲から適宜組成を選択することにより、ガラス材の結晶化率が50体積%であっても20MPa以下の加圧成形が可能であるが、好ましくは30体積%以下、より好ましくは8体積%以下、さらに好ましくは4体積%以下の結晶化率であれば、加圧成形時のガラス材の流動性が良好となり、複雑な形状の成形体が精度よく容易に得られる。結晶化率が高くなりすぎるとガラス材の粘度が著増し、成形が殆ど不可能となる。なお、加圧成形時にガラスの粘性流動を利用するためには、ガラス材の粘度が $10^9$ ポイズ以下となる温度まで加熱することが好ましい。このような粘度範囲とすることにより、成形が容易となる。ガラス材の結晶化は、成形時の温度によっては成形中も進行するため、所望の結晶化率範囲に収まるように成形時の温度を適宜設定する。この温度は成形に要する時間によっても異なり、具体的には実験などにより確認すればよいが、通常、結晶化温度より $50^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下である。また、過度の結晶化を防ぐためには、結晶化温度の近傍で長時間、例えば1時間程度以上放置しないことが好ましい。ただし、例えば昇温速度の高低など、条件によっては明確な結晶化温度が定まらないこともある。すなわち、結晶化することなく溶融が始まることがある。このような場合は、ガラス材が溶融しない温度範囲で加圧成形を行えばよい。なお、ガラス材の少なくとも一部の溶融を防ぐために、ガラス材の温度はその融点の0.8倍を超えないことが好ましい。加熱温度はガラス転移点以上であればよいが、軟化点未満の温度であるとガラス材の流動性が不十分となって複雑な形状の成形が困難となるので、好ましくは軟化点以上で加圧成形する。

【0060】後述するように、本発明の生体組織代替材では結晶化率が10体積%以上であればよいので、図1の(d)および(e)のように加圧成形の前に10～50体積%まで結晶化しておくことにより、加圧成形後の

(9)

特開平7-232930

16

結晶化処理を省くことができる。なお、これらの場合、加圧成形時にさらに結晶化を進めることもできる。また、図1の(a)および(b)において、10～50体積%の結晶化と加圧成形とを同時に行なうことができる。

【0061】成形は、ガラス材を型に入れて、押し型などで加圧することにより行なう。型および押し型には、クリストバライトやリン酸塩系クリストバライトなどからなる歯科用の埋没材や、アルミナ、ジルコニアなどを用いればよく、型や押し型の製造は、歯科技工士などが行なう通常の方法で可能である。

【0062】ガラス材の加熱は、あらかじめ加熱した型中に挿入することにより行なってもよく、ガラス材を入れた型を炉に入れることにより行なってもよい。そして、ガラス材が所定の温度まで昇温した後、加圧成形する。加熱および加圧にはホットプレス法を用いることができる。この他、加熱後に型を炉から取り出して、加圧してもよく、この場合、炉中で多数のガラス材を同時に加熱できるので、生産性が向上する。このように、ガラス材の加圧は、成形時の最高温度に到達する前に開始してもよく、成形時の最高温度に到達してから開始してもよい。前者の場合、ガラスが軟化すると同時に成形が始まるため、成形工程を短縮することができる。また、設定した最高温度に達する前に必要な変位が得られれば、その時点で加圧を中止することができるので、さらに時間短縮が可能である。一方、後者では、加圧中のガラスの粘度が一定なので、成形後の均質性が良好である。また、ガラスの粘度が低下してから圧力を加えるので、成形用型の割れを防ぐことができる。加圧は、ガラス材が型に忠実な変形を示すまで持続すればよく、加圧手段や加圧時の温度などによっても異なるが、通常は5～20分間程度持続すればよい。

【0063】なお、ガラス材の成形後、ガラス材の温度がそのガラス転移点以上であるときに加圧を解除することが好ましく、ガラス材の温度がその軟化点以上であるときに加圧を解除することがより好ましい。ガラス材の温度がそのガラス転移点を下回って硬化した後も加圧が続いていると、成形用型に圧力が加わって、型にクラックが生じたり、型が破壊されたりすることがあり、ガラス材にクラックが生じることもある。

【0064】成形の際の加圧方法は特に限定されないが、本発明では20MPa以下、さらには1MPa以下の圧力で成形が可能なので、特殊な加圧装置が不要であり、ハンドプレスや錘を使用するだけで成形することができる。錘を使用する場合、錘を押し型の上に乗せた状態で昇温すれば、ガラス材の粘度の低下に伴って錘が下降する。成形の終了は、錘の変位が止まることにより判断することができる。また、加圧機を用い、クロスヘッドスピードを一定に保って加圧したときには、クロスヘッドの変位量や圧力の上昇などから成形の終了を判断すれ

(10)

特開平 7-232930

17

ばよい。

【0065】図2～図5に、加圧成形方法を例示する。加圧成形に用いる生体組織代替材成形装置は、型2と押し型4とを有する。型2には、成形空間21と、スプルー22を介して成形空間21に通じる押し型挿入孔23とが形成されている。鋳造枠5は型2を成形する際の外枠であり、鋳造枠5に内張して使用される緩衝材6は、型材の膨張を受け止める作用を示す。鋳造枠には、通常、鉄リングなどが用いられ、緩衝材6には、通常、アスベトリボンなどが用いられる。成形空間21、スプルー22、押し型挿入孔23はロストワックス法などにより形成される。ガラス材3は押し型挿入孔23内に投入され、押し型4により図中矢印方向に加圧される。この加圧の際にガラス材3は所定の温度まで昇温されていて低粘度となっているので、加圧によりスプルー22を通して成形空間21内に移動し、成形空間に忠実に変形して歯冠形状となる。

【0066】図2および図3に示すように、押し型挿入孔23の内面がテーパを有する場合、好ましくは1/5以下のテーパ、より好ましくは1/15以下のテーパとする。そして、さらに好ましくは、図4に示すように、押し型挿入孔23の内面が加圧方向とほぼ平行である型を用いる。このように、小さなテーパとすることにより、あるいはテーパを設けないことにより、押し型挿入孔23と押し型4との隙間から軟化したガラス材3が逆流することを防ぐことができ、ガラス材の使用量を減らすことができる。なお、押し型挿入孔23の断面（加圧方向に垂直な断面）は、通常、円形であるが、楕円形や多角形であってもよい。

【0067】図3～図5に示すように、型2には、成形空間21に通じる抜け穴24を設けることが好ましい。抜け穴24は、加圧時にガラス材の一部を逃がすために設けられ、これによりガラス材の成形空間内への充填が容易となり、型に忠実な成形体が低圧力で容易に得られるようになる。また、抜け穴24は、加圧時に型2に過度の圧力が加わることを防ぐので、型2のクラック発生が防止される。このため、成形不良品の発生率が激減する。抜け穴24の径や断面形状は、成形空間の容積や形状などに応じて適宜決定すればよい。なお、抜け穴24は複数設けてもよい。抜け穴24は、通常のロストワックス法などで形成することができる。図示例では、抜け穴24は型2の外部に通じているが、通常の歯科用型は通気性が良好であるため、成形空間内の空気を抜け穴24から抜く必要がないので、抜け穴24が型2の外部に通じている必要はない。図示例のように抜け穴24が型2の外部に通じる構成とするのは、ロストワックス法を用いた場合に抜け穴24の形成が容易となるためである。

【0068】図5に示すように、成形空間21と押し型挿入孔23とをつなぐスプルー22は、加圧方向に対し

18

傾斜していることが好ましい。スプルー22を傾斜させることにより、ガラス材の成形空間内への充填が容易となり、型に忠実な成形体が低圧力で容易に得られるようになる。また、スプルー22を傾斜させることにより、加圧の際の型2のクラック発生を防ぐことができる。加圧方向に対する傾斜角は特に限定されないが、スプルー22の入口と出口とを加圧方向に垂直な面に投影したとき、双方の投影像が重なっていないことが好ましい。なお、スプルー22の入口と出口とが上記のような関係であれば、スプルー22は図示例のように直線状である必要はなく、曲がっていてもよい。

【0069】スプルー22は、成形空間の形状に対応した断面形状を有することが好ましい。例えば、切歯用の人工歯冠を図示例のようにして成形する場合、成形空間21のスプルー22に垂直な断面は扁平率の高い方形形状となるので、スプルーの断面もこの形状に応じて約1:7程度の扁平な方形形状とする。これにより、成形空間21に極めて忠実な形状の成形体が低い圧力で容易に得られるようになる。なお、スプルー22の断面積は入口から出口まで一定である必要はなく、変化していてもよい。

【0070】型2には、図10および図11に示すように、押し型挿入孔23の内面の少なくとも一部を覆うように、型2構成材よりも圧縮強度の高い高強度材25を設けることが好ましい。

【0071】押し型挿入孔23の内面に高強度材25を設けるのは、成形体の破損を防ぐためである。加圧成形時には型2に圧力が加わるため、型にクラックが生じることがある。そして、このクラックにガラスが流れ込み、成形空間21に十分なガラスが流れ込まなくなったり、あるいはクラックが成形空間21にまで及んで、成形体にバリが生じたりする。型の強度を高くすればクラックは生じにくくなるが、この場合、成形体を取り出すときに成形体が破損しやすくなる。成形体を取り出しは、通常、型に外側から力を加えてクラックを生じさせ、次いで、型構成材を引き剥すことにより行なうが、強度の高い型を破壊するためには大きな力を加えなければならないので、成形体が破損しやすくなるのである。そこで、図10～12に示すように、押し型挿入孔23の内面に高強度材25を設け、かつ、型2構成材に圧縮強度の低いものを用いれば、加圧時の型のクラック発生を防ぐことができ、しかも、成形体を取り出す際に、成形体を破損することなく型を容易に破壊することができる。

【0072】高強度材25は、図10に示すように押し型挿入孔23の内面全面に設けることが好ましいが、前記内面の少なくとも一部、具体的には、成形時にガラス材3と接触する領域を少なくとも覆うように設ければよい。ただし、高強度材を図10に示す形状に成形することは難しく高価になりやすいので、図11や図12のよ

(11)

特開平7-232930

19

うに、押し型挿入孔23の底面付近には高強度材を設けない態様としてもよい。

【0073】高強度材の厚さは特に限定されず、高強度材の材質や成形圧力などを考慮して適宜決定すればよいが、通常、0.1〜3mm程度とすればよい。

【0074】押し型4にはほとんど圧縮応力だけしか加わらないので、押し型4を圧縮強度の低い材質だけで構成しても破損する可能性は低いが、好ましくは、図13(a)、(b)および(c)に示すように、押し型4の少なくとも一部も、型2構成材よりも圧縮強度の高い高強度材45で構成する。押し型4の高強度材45は、押し型4のクラック、折損等の破損を防ぐ。高強度材45は、押し型挿入孔23の内面に対向する表面の少なくとも一部、具体的には、成形時にガラス材3と接触する領域を少なくとも構成する。押し型4には成形の際にガラスが付着しやすいので、通常、押し型4は成形1回ごとに交換することになる。このため、図示するように押し型4の一部だけを高強度材として、低強度の埋没材などに比べて高価な高強度材の使用量を減らせば、押し型を安価に作製することができる。なお、図13における高強度材45の厚さは、押し型挿入孔23に設ける高強度材25の厚さと同様の範囲から選択すればよい。

【0075】型2構成材の圧縮強度は、加圧成形後に、好ましくは20MPa以下、より好ましくは15MPa以下、また、好ましくは2MPa以上、より好ましくは4MPa以上とする。型2構成材の圧縮強度が高すぎると、前述した理由により成形体の破損が生じやすくなり、圧縮強度が低すぎると、高強度材を設けた場合でも成形時に型が破損しやすくなる。

【0076】なお、型構成材の圧縮強度を加圧成形後のものに限定するのは、加圧成形の際に同時に加熱も行なわれ、この加熱により圧縮強度が高くなったり低くなったりするものがあるからである。また、型を水中に浸漬して軟化させ、成形体の取り出しを容易にする方法があるが、この方法を用いる場合には、型を水中に浸漬した後の圧縮強度を本発明における型の圧縮強度とする。

【0077】高強度材の圧縮強度は、好ましくは15MPa以上、より好ましくは30MPa以上とする。高強度材の圧縮強度が低すぎると、高強度材を設けることによる効果が不十分となる。なお、高強度材の圧縮強度の上限は特に設けないが、入手の容易さや形状加工の容易さなどを考慮すると、通常、2000MPa以下のものを用いることが好ましい。

【0078】なお、本明細書における圧縮強度は、型構成材や高強度材がセラミックス製である場合には、JIS R 1608に基づいて測定される圧縮強度である。この方法では、5個の円柱状サンプル(直径12.5mm、高さ5mm)について、0.5mm/minのクロスヘッドスピードで圧縮強度を測定する。ただし、高強度材が金属の場合には、セラミックスの場合と同様にして圧縮強度測定操作

20

を行ない、測定対象物が破壊したときの値である。

【0079】型2に用いる圧縮強度の低い構成材は、クリストバライトや、リン酸カルシウムクリストバライトなどのリン酸塩系クリストバライトなどからなる歯科用の埋没材、あるいは石膏などから適宜選択すればよく、好ましくはクリストバライトを用いる。クリストバライトは、軟らかく、しかも水に漬けることによりさらに軟らかくすることができ、また、表面を滑らかにできる。高強度材25、45に用いる材質は特に限定されず、型2構成材の圧縮強度との関係を考慮して適宜選択すればよいが、好ましくは金属またはセラミックスを用いる。ただし、加圧成形時の加熱によりガラス材と金属とが反応してガラス材が着色することがあるので、好ましくはセラミックスを用いる。好ましい金属としては、ステンレスや鉄などが挙げられ、好ましいセラミックスとしては、アルミナ、炭化ケイ素、ジルコニア、ゼオライト等が挙げられる。また、混合物セラミックス、例えば、各種の陶磁器や耐火物(長石-石英-カオリン系のものなど)なども好ましい。また、リン酸塩系クリストバライト、歯科用耐火材、石膏なども好ましい。

【0080】高強度材25および高強度材45を設ける方法は特に限定されないが、通常、以下に説明する方法を用いる。

【0081】図14は、型2をロストワックス法により形成する方法の説明図である。成形台7上に、鑄造枠5および緩衝材6を設置し、鑄造枠5の中にシリコンラバー等で構成された押し型挿入孔形成用型8を設置する。押し型挿入孔形成用型8の表面には、高強度材25を被せる。押し型挿入孔形成用型8上には、スプルーおよび成形空間形成用のワックス成形体9を設ける。このような状態で、鑄造枠5中に埋没材等の型構成材を流し込み、その後は通常のロストワックス法にしたがえばよい。

【0082】押し型4の一部を高強度材45で構成する場合には、図15に示すように、シリコンラバー等で構成された押し型成形用型10内に高強度材45を設置し、この上から埋没材等を流し込んだ後、押し型成形用型10を剥離すればよい。

【0083】上記したような生体組織代替材成形装置を用いて加圧成形した後、成形体を炉外または炉内で放冷すればよいが、必要に応じて降温速度を制御して徐冷する。型からの成形体の取り出しは、歯科技工士が用いる通常の方法で可能である。

【0084】結晶化処理は、成形体を結晶化温度付近、好ましくは結晶化温度マイナス200℃、より好ましくは結晶化温度マイナス100℃以上で、かつ好ましくは結晶化温度プラス50℃以下の温度に保持することにより行なう。温度保持時間は特に限定されず、所望の結晶化率が得られるように適宜決定すればよいが、通常、10時間以下、好ましくは3時間以下である。また、温度

(12)

特開平7-232930

21

保持を行わずに、所定温度に到達後、直ちに冷却してもよい。

【0085】なお、加圧成形後に結晶化処理を行なう場合には、冷却せずに続いて結晶化処理を行なえば生産性が向上する。

【0086】結晶化後の成形体は、結晶質がガラス質マトリックス中に分散された構成を有する。結晶質の比率、すなわち結晶化率は特に限定されないが、好ましくは10体積%以上、より好ましくは20~100体積%である。結晶化率が低すぎると、機械的強度が不十分となる他、透明度が高くなって歯冠として不適となる。また、スプルーに対応する突起を除去する際に破断面が鋭利となりやすく、好ましくない。なお、スプルーに対応する突起の除去後には、研磨を行なう。

【0087】生成する結晶は、通常、図7の3成分組成図に示されるものであるが、本発明における好ましい組成範囲では主としてディオプサイド (Diopside) [ (Ca, Mg) O-MgO-2SiO<sub>2</sub>、好ましくは2SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO ] が生じ、最も好ましい組成範囲では実質的にディオプサイドだけが生じる。なお、結晶中のディオプサイドの比率は、好ましくは30体積%以上、より好ましくは70体積%以上、さらに好ましくは80体積%以上である。ディオプサイドの他に生じ得る結晶としては、ウォラストナイト [Wollastonite: β-(Ca, Mg) O-SiO<sub>2</sub> 特にCaO-SiO<sub>2</sub> ]、エーライト (alite: 3CaO-SiO) 、ベライト (belite: 2CaO-SiO<sub>2</sub> )、アーケルマナイト (Akermanite: 2CaO-MgO-2SiO<sub>2</sub> )、モンチセライト (Monticellite: CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> )、ホルステライト [Forsterite: 2(Mg, Ca) O-SiO<sub>2</sub> ]、プロトエンスタタイト [Protoenstatite: (Mg, Ca) O-SiO<sub>2</sub> ]、トリジマイト (Tridymite: SiO<sub>2</sub> ) などが挙げられるが、これらのうちでは、アーケルマナイトおよび/またはモンチセライトが好ましい。

【0088】本明細書における結晶化率は、X線回折チャートを用いたピーク分離法により求めることができる。ガラス質中に結晶質が分散している結晶化ガラスのX線回折チャートには、ガラス質の存在を示すハローと、結晶質の種類に応じた特有のピークとが存在する。ピーク分離法では、ピークの面積だけを合計した積分強度と、ハローとピークを合わせた全体の積分強度とを求め、前者を後者で除して結晶化率を求める。

【0089】結晶化後の平均結晶粒径は、通常、0.001~100μmであるが、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。前記範囲より小さな結晶粒径とすることは困難であり、一方、結晶粒径が大きすぎると高強度が得られにくい。結晶粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により測定した結晶粒子面積を円と仮定し、その平均直径として求める。

22

【0090】本発明において、ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、核生成温度は、示差熱分析や熱膨張率の測定などにより求めることができる。なお、核生成後もガラス転移点、軟化点、結晶化温度は殆ど変わらないため、核生成したガラス材を加圧成形する場合の加熱温度も、核生成していないガラス材のガラス転移点や軟化点を基準に決定してよい。また、図1の(d)および(e)のように、20MPa以下で加圧成形が可能な程度に結晶化したガラス材についても同様に扱ってよい。

【0091】以上述べたように人工歯冠等の生体組織代替材を加圧成形により直接製造してもよいが、加圧成形により得られた成形体を切削加工して、生体組織代替材としてもよい。切削加工は、成形用型の製造が難しい複雑な形状の生体組織代替材や、著しく高い寸法精度が要求される生体組織代替材の製造に好適である。この場合、成形体の形状および寸法を生体組織代替材に近似したものとすれば、切削加工時間が短くて済み、ガラス材料の無駄も少なくなる。ただし、加圧成形をせずに、ブロック状等のガラス材を直接切削加工してもよい。なお、切削加工の種類は特に限定されず、例えば、ダイヤモンドやカーボランダムなどの高硬度材質からなるドリルを用いた切削加工や、旋盤加工などのいずれであってもよい。

【0092】なお、人工歯冠を製造する場合には、結晶化後、ステイニング (色付け) 処理を施す。

【0093】以上、本発明を人工歯冠に適用する場合を中心として説明したが、本発明は他の生体組織代替材、例えば、耳小骨等の人工骨などにも好適であり、さらに、骨ネジや経皮端子、血管、人工気管等にも適用可能である。本発明により製造された人工椎体を図6(a)に、人工椎間板を図6(b)に、人工腸骨を図6(c)に、人工気管を図6(d)に、骨ネジを図6(e)に示す。

【0094】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0095】<実施例1~10、比較例1~3>

ガラス材

CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO (関東化学製-1級試薬) を秤量し、振動ミル (ジルコニアボール) で1時間混合し、混合物を30ccの白金ルツボに入れ、電気炉 (モトヤマ製スーパーバーン) で1時間加熱して溶融ガラスとした。溶融温度を表1に示す。

【0096】溶融ガラスを歯科用埋没材 (ジーシー製コスモテックベスト) に流し込んで冷却し、さらに750℃でアニールし、ガラス材とした。なお、表1に示すように、金属や金属化合物を添加したガラス材も製造した。添加物の含有量は、CaO+SiO<sub>2</sub>+MgO=100 [重量%] としたときの重量百分率で示した。

【0097】これらのガラス材の製造時の溶融温度、核生成温度および結晶化温度 (Tx) を示差熱分析によ

(13)

特開平7-232930

23

り、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)および軟化点(T<sub>d</sub>)を熱膨張収縮試験により調べた。示差熱分析では、ガラス材をアルミナ乳鉢で粉砕し、その65mgを秤量して、示差熱分析計(マックサイエンス製)により昇温速度10℃/minで測定した。熱膨張収縮は、表面をダイヤモンドペーストにより鏡面に仕上げた試験片(3×4×3.5mm)を用い、熱膨張収縮計(島津製作所製)により昇温速度5℃/minで測定した。結果を表1に示す。なお、各ガラス材の融点も示差熱分析により測定した。この結果、表1に示す各ガラス材の融点は1400℃以上であつた。

#### 【0098】核生成処理

一部のガラス材を、電気炉(モトヤマ製スーパーバーン)を用いて表1に示す核生成温度で8時間加熱することにより、核生成処理を施した。核生成処理の有無を表1に示す。

#### 【0099】加圧成形

加圧用の型および押し型は、歯科用埋没材(ジーシー製コスモテックベスト(圧縮強度約50MPa))を用いて

24

作製した。この型中に円錐台(高さ5mm、最大径5mm、最小径4mm)形状のガラス材を1個入れ、割型電気炉(ネムス製SS-1700)により昇温速度20℃/minで型を加熱し、10分間の均熱間隔をおいて炉中で加圧成形した。加圧には強度試験機(インストロン製インストロン1350型)を使用し、クロスヘッド速度を一定(0.5mm/min)にしてガラス材の軸方向に圧力を加え、最大変位3mmまでの範囲で成形した。ガラス材の変位がクロスヘッドの変位と対応しているものとして荷重-変位曲線を記録し、

$$\text{式 } S = p/A$$

により印加圧力を求めた。前記式において、pは荷重、Aは変形前のガラス材の最小断面積、Sは印加圧力である。表1に成形圧力として示す値は、変形量(ガラス材の変位/ガラス材の変形前の高さ)が25%のときの印加圧力を意味する。

【0100】

【表1】

(14)

特開平7-232930

25

26

表 1

主組成 (合計100 重量%)	ガラス材原料組成			添加物 (主組成に対する重量%)
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	
実施例 1	26	55.8	18.2	—
実施例 2	26	55.8	18.2	—
実施例 3	26	55.8	18.2	—
比較例 1	26	55.8	18.2	—
比較例 2	26	55.8	18.2	—
実施例 4	26	55.8	18.2	Ag (0.01)
実施例 5	26	55.8	18.2	Au (0.01) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2) + ZrO <sub>2</sub> (3)
実施例 6	26	55.8	18.2	Ag (0.01) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2) + ZrO <sub>2</sub> (3) + CeO <sub>2</sub> (0.05) + TiO <sub>2</sub> (10)
実施例 7	32	51.5	16.5	Ag (0.01) + CeO <sub>2</sub> (0.5)
実施例 8	22.6	69.4	8	Au (0.01) + TiO <sub>2</sub> (1.0) + CeO <sub>2</sub> (0.5)
実施例 9	40	45	15	Au (0.01) + CeO <sub>2</sub> (0.5)
実施例 10	20.3	55.2	24.5	Au (0.01) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2)
比較例 3	45.5	50	4.5	Au (0.005) + CeO <sub>2</sub> (0.1)

表 1 (続き)

	溶融 温度 (℃)	核生成 温度 (℃)	核生成 処理	T <sub>g</sub> (℃)	T <sub>d</sub> (℃)	T <sub>x</sub> (℃)	成形 温度 (℃)	成形後の 結晶化率 (%)	成形 圧力 (MPa)
実施例1	1450	550	なし	732	782	870	750	0	15
実施例2	1450	550	なし	732	782	870	800	0	0.3
実施例3	1450	550	なし	732	782	870	850	0	0.01以下
比較例1	1450	550	なし	732	782	870	900	60	破壊
比較例2	1450	550	なし	732	782	870	950	80	破壊
実施例4	1450	550	有り	732	782	870	850	0	0.01以下
実施例5	1450	500	有り	732	782	870	850	0	0.01以下
実施例6	1450	500	有り	740	782	870	850	0	0.01以下
実施例7	1450	500	有り	730	805	860	830	0	0.01以下
実施例8	1450	500	有り	725	780	840	800	0	0.01以下
実施例9	1450	500	有り	766	810	880	900	5	0.01以下
実施例10	1550	500	有り	730	770	840	800	0	0.01以下
比較例3	1500	500	有り	790	850	1050	900	50	破壊

【0101】実施例1～3および比較例1～2に用いたガラス材の400～700℃での熱膨張率は、 $5.97 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0102】実施例3における加圧成形時の印加圧力と変位との関係を、図8に示す。同図から、変位2mmまでは0.008MPa(約80g/cm<sup>2</sup>)から0.04MPa(約400g/cm<sup>2</sup>)の圧力で変形していることがわかる。

【0103】実施例2～3および比較例1～2のそれぞれにおける印加圧力-変位曲線を図9に示す。同図から、軟化点(782℃)以上で結晶化温度(870℃)以下の800℃および850℃では、約3mmの変形(変形量60%)時でもそれぞれ、3MPa(約30kg/cm<sup>2</sup>)および0.1MPa(約1kg/cm<sup>2</sup>)以下での変形が可能であることがわかる。一方、900℃および950℃では、加圧の途中で試験片が破壊されてしまった。破

壊された試験片は白色化しており、結晶化率が60体積%以上であったことから、加圧成形を900℃以上で行なった場合には過度の結晶化が生じ、このため十分な変形が不可能であったと考えられる。

【0104】＜炉外での加圧成形＞実施例3と同様にしてガラス材を製造し、核生成処理を施した後、以下の方法で成形を行なった。

【0105】電気炉(リングファーンズ製KDFVR7)を850℃にし、ガラス材を入れた加圧用型および押し型を炉に入れた。10分間加熱した後、型ごとガラス材を取り出し、温度が下がらないように加圧機(トワ技研製ショットキュアー2、滋用第52号)で急いで加圧した。

【0106】この結果、成形に必要な圧力は実施例3と同じであった。

【0107】＜鑄造＞実施例5と同様にしてガラス材を

(15)

特開平7-232930

27

28

製造し、以下の方法で成形を行なった。

【0108】電気炉（モトヤマ製スーパーバーン）を1450℃にし、ガラス材を入れた加圧用型および押し型を炉に入れた。10分間加熱してガラスを熔融させた後、型ごと取り出し、温度が下がらないように加圧機（トーフ技研製ショットキュアー2、滋用第52号）で急いで加圧した。

【0109】この方法では、型とガラスが反応し、また、熔融したガラスが逆流して成形空間の先端部にガラスが入らなかった。そして、成形体には泡およびクラックが認められた。また、冷却後の収縮が大きかったため、目的の寸法からのずれが大きかった。

【0110】成形後、核生成処理および結晶化処理を施したところ、核生成が十分でなく均質な結晶化ができなかった。また、実施例5で製造した成形体を結晶化したものでは目的とする着色（黄色）が得られたが、組成が同じであるにもかかわらず製造法により製造したものは目的とする着色が得られず、より濃色であった。

【0111】＜実施例11～20、比較例4＞

#### \*結晶化処理

表2に示すガラス材を、電気炉（リングファース製KDFVR7）により熱処理して結晶化させ、測定用サンプルを得た。昇温速度は5℃/minとした。保持温度および温度保持時間を表2に示す。ただし、実施例19～20では、実施例5と同組成だが核生成処理を施していないガラス材を用いた。析出相は、粉末X線回折（島津製作所製XD-D1）により確認した。

【0112】これらのサンプルについて、曲げ強度を測定した。サンプルの寸法は、前述した熱膨張収縮試験に用いた試験片と同じであり、その表面は同様に鏡面研磨した。曲げ強度は、強度試験機（島津製作所製サーボバルサEHF-F1）によりクロスヘッド速度0.5mm/min、スパン距離15mmの条件で3点曲げ試験を行なって求めた。測定数は各例とも5とした。比較のために、実施例1のガラス材については、結晶化させない場合の曲げ強度も測定した（比較例4）。結果を表2に示す。

【0113】

【表2】

表 2

	使用した ガラス材 <sup>1)</sup>	結晶化処理 温度 (℃)	結晶化処理 時間 (hr)	曲げ 強度 (MPa)	析出相 <sup>2)</sup>	外観
比較例4	実施例1	—	—	120	—	透明
実施例11	実施例1	870	6.0	300	D	白色
実施例12	実施例4	870	0.5	300	D	白色
実施例13	実施例5	870	1.0	300	D	黄色（天然歯色）
実施例14	実施例6	870	1.0	300	D	黄色（天然歯色）
実施例15	実施例7	860	0.1	280	D	黄色（天然歯色）
実施例16	実施例8	840	0.5	250	D	黄色（天然歯色）
実施例17	実施例9	880	0.5	200	D,A	黄色（天然歯色）
実施例18	実施例10	840	0.5	250	D	黄色（天然歯色）
実施例19	実施例5	890	5.0	300	D	黄色（天然歯色）
実施例20	実施例5	870	10.0	300	D	黄色（天然歯色）

1) 比較例4、実施例11、実施例19、実施例20では、核生成処理を施していない

2) Dはディオプサイド、Aはアーケルマナイト

【0114】表2に示される結果から、核生成処理を施さなかった実施例11、19、20では、結晶化に要する時間が著しく長くなることがわかる。なお、各実施例における結晶化率は30～50%体積%であり、実施例17では析出相中のディオプサイトの比率は50体積%であった。

【0115】＜実施例21＞加圧成形時にガラス材を2個入れた以外は実施例13と同様にした。その結果、成

形体中に気孔が残ってしまった。

【0116】＜比較例5＞ガラス材を200メッシュアンダーの粉末とした以外は実施例13と同様にした。その結果、成形体中に多数の気孔が残ってしまった。

【0117】＜比較例6＞CaO：24.8重量%、MgO：16.9重量%、SiO<sub>2</sub>：16.3重量%、TiO<sub>2</sub>：22.8重量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：15.7重量%、CaF<sub>2</sub>：2.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：1.0重量%、

(16)

特開平7-232930

29

ZrO<sub>2</sub> : 0.5重量%を1350℃で熔融して成形し、ガラス材とした。このガラス材を750℃、20MPaで加圧成形したところ、十分な変形は不可能であった。このガラス材を840℃で熱処理して結晶化したところ、アバタイトとMgTiO<sub>3</sub>とが析出した。結晶化後の曲げ強度は120MPaであった。

【0118】<比較例7>SiO<sub>2</sub> : 35重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 15重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 15重量%、MgO : 20重量%、K<sub>2</sub>O : 2.5重量%、Na<sub>2</sub>O : 7.5重量%、F : 5重量%を1350℃で熔融して成形し、ガラス材とした。このガラス材を750℃で加圧成形したところ、破壊されてしまった。

【0119】<実施例22~30>表3に示す添加物を含むガラス材を、実施例1~10と同様にして製造した。主組成は実施例1と同じとした。各ガラス材の物性を表3に示す。

【0120】一部のガラス材に前述した方法で核生成処理を施した後、各ガラス材を加圧成形した。核生成処理の有無およびその温度を、表3に示す。加圧用の型および押し型は、歯科用埋没材(ジーシー製コスモテックベスト)を用いて作製した。この型中に円錐台(高さ5mm、最大径5mm、最小径4mm)形状のガラス材を1個入

30

れ、割型電気炉(ネムス製SS-1700)により昇温速度20℃/minで型を加熱し、10分間の均熱間隔をおいて炉中で加圧成形した。前述した方法により求めた成形圧力は、すべてのガラス材について5MPa以下であった。

【0121】次いで、成形体を電気炉(リングファーン製KDFVR7)により熱処理して結晶化させ、測定用サンプルを得た。昇温速度は5℃/minとした。保持温度および温度保持時間を表3に示す。

【0122】各サンプルについて、析出相、外観、曲げ強度、破壊靱性値(K<sub>IC</sub>)および半透明性を調べた。結果を表3に示す。なお、破壊靱性値の測定には、曲げ強度測定に用いたサンプルと同寸法で、中央に深さ0.75mm、幅100μmのノッチを入れたものを用いた。半透明性は、厚さ約1mmの測定用サンプルを印刷物の上に置いて、印刷物が判読できるものを◎、判読がやや困難なものを○として評価した。半透明性が良好であると、ステイニング(色付け)後に天然歯に酷似した外観が得られる。

【0123】

【表3】

表 3

	ガラス材添加物 (主組成に対する重量%)				熔融 温度 (℃)	核生成 処理 温度 (℃)	T <sub>g</sub> (℃)	T <sub>d</sub> (℃)	T <sub>x</sub> (℃)	成形 温度 (℃)
	TiO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>						
実施例22	1	0.5	-	-	1500	700	740	770	880	810
実施例23	5	0.5	-	-	1500	なし	753	780	890	810
実施例24	10	0.5	-	-	1500	なし	770	800	890	810
実施例25	13	0.5	-	-	1500	なし	770	800	890	810
実施例26	15	0.5	-	-	1500	なし	785	805	900	810
実施例27	20	0.5	-	-	1500	750	785	805	900	810
実施例28	-	-	15	0.5	1500	800	730	790	890	850
実施例29	-	-	5	0.5	1500	600	720	780	880	850
実施例30	-	0.5	10	-	1500	770	730	790	870	850

表 3 (続き)

	結晶化処理		曲げ 強度 (MPa)	析出相	外観	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	半透 明性
	温度 (℃)	時間 (min)					
実施例22	820	30	275	D	黄色(天然歯色)	2.5	◎
実施例23	820	30	260	D	黄色(天然歯色)	2.5	◎
実施例24	820	20	260	D	黄色(天然歯色)	2.5	◎
実施例25	825	20	250	D	黄色(天然歯色)	2.4	◎
実施例26	825	20	240	D	黄色(天然歯色)	2.3	○
実施例27	825	20	240	D	黄色(天然歯色)	2.3	○
実施例28	820	30	210	D	黄色(天然歯色)	2.0	○
実施例29	820	40	200	D	黄色(天然歯色)	2.0	○
実施例30	830	30	220	D	黄色(天然歯色)	2.2	○



(17)

特開平7-232930

31

32

【0124】表3に示す各実施例では、加圧成形終了後の結晶化率はいずれも0体積%であり、結晶化処理後の結晶化率は、30～50体積%であった。表3において、 $TiO_2$ を10～20重量%および $Ag_2O$ を0、5重量%含む実施例24～27では、結晶化に要する時間が著しく短くなっている。

【0125】表3に示す実施例25で用いたガラス材に\*

結晶化ガラスの物性値(実施例25の組成)

結晶化条件	—	825℃, 10min	850℃, 45min
析出相	—	ディオプサイド	ディオプサイド
密度(g/cm <sup>3</sup> )	3.03	3.10	3.13
収縮率(%)	—	0.66	1.0
熱膨張率(10 <sup>-6</sup> /℃)	5.9	5.9	6.4
曲げ強度(MPa)	120	200	250
破壊靱性値(MPa <sup>1/2</sup> )	0.7	1.7	2.4
ヤング率(GPa)	32.9	34.0	34.9
ビッカース硬度	640	680	720
結晶化度(%)	0	20	40
半透明性	—	◎	○
色調	—	淡黄色	淡黄色
平均結晶粒径(μm)	—	0.05	0.1

\*ついて、結晶化条件を表4に示すように変更して測定用サンプルを作製した。これらについて物性を測定し、半透明性と色調も調べた。比較のために、結晶化処理を施さないものについても同様な測定を行なった。結果を表4に示す。

【0126】

【表4】

【0127】＜実施例31～36＞実施例1～10と同様にして、表5に示す組成のガラス材を作製した。添加物の含有量は、 $CaO+SiO_2+MgO=100$  [重量%]としたときの重量百分率で示した。各ガラス材のガラス転移点( $T_g$ )、結晶化温度( $T_x$ )および融点( $m_p$ )を表5に示す。これらのガラス材に、表5に示す熱処理①および熱処理②をこの順で施し、結晶化させた。各ガラス材の結晶化率は、30～70%であり、結晶相はディオプサイドであった。なお、ガラス材の寸法は、実施例11～20と同様とした。結晶化したガラス材のビッカース硬度、曲げ強度、切削性、色調、つやおよび半透明性を調べた。測定方法、評価基準を以下に示す。

ビッカース硬度

ビッカース硬度計で測定した。

曲げ強度

実施例11～20と同様にして測定した。

切削性

カーボランダムドリル(直径1.5mm)で穴開けを試

み、極めて容易だったものを◎、容易だったものを○とし、可能だったものを△とした。

色調

天然歯の色調とほぼ同じものを◎とし、天然歯の色調に近いものを○とした。

つや

天然歯とほぼ同じつやを有するものを◎とし、つやを有するものを○とした。

半透明性

実施例22～30の半透明性と同様にして評価した。これらの結果を表5に示す。

【0128】＜比較例8＞実施例31～36と同一寸法のHAPサンプルを作製し、これらの実施例と同様な測定および評価を行なった。結果を表5に示す。

【0129】＜比較例8＞実施例31～36と同一寸法のT1サンプルを作製し、これらの実施例と同様な測定および評価を行なった。結果を表5に示す。

【0130】

【表5】

(18)

特開平7-232930

33

34

表 5

	主組成 (合計 100重量%)			添加物 (主組成に対する重量%)			T <sub>g</sub> (℃)	T <sub>x</sub> (℃)	m <sub>p</sub> (℃)
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	他			
実施例31	25.9	18.5	55.6	13.0	1.4	Ag <sub>2</sub> O(0.7)	770	920	1400
実施例32	25.9	18.7	55.4	13.9	0	Ag <sub>2</sub> O(0.7)	770	890	1400
実施例33	25.9	18.5	55.6	7.4	5.8	AgCl(0.7)	770	950	1400
実施例34	25.9	18.5	55.6	13.9	0.6	Ag <sub>2</sub> O(0.7)	770	910	1400
実施例35	25.0	21.5	53.5	12.7	0.9	AuCl <sub>3</sub> (0.5)	770	930	1400
実施例36	25.9	18.5	55.6	9.4	1.0	Ag <sub>2</sub> O(0.5)	770	940	1400
比較例8	HAP焼結体								
比較例9	Ti								

表 5 (続き)

	熱処理①		熱処理②		ビッカース 硬度	曲げ 強度 (MPa)	切削性	色	つや	透光性
	温度 (℃)	時間 (min)	温度 (℃)	時間 (min)						
実施例31	770	20	850	30	550	370	○	○	○	○
実施例32	770	20	810	60	600	320	○	○	○	○
実施例33	770	20	890	30	640	220	○	○	○	○
実施例34	770	20	850	30	570	350	○	○	○	○
実施例35	770	20	810	60	500	350	○	○	○	○
実施例36	770	20	830	60	540	340	○	○	○	○
比較例8	-	-	-	-	370	100	△	×	×	○
比較例9	-	-	-	-	-	-	△	×	×	×

【0131】また、実施例24、25、26、28、29、30の結晶化したガラス材について上記と同様にして切削性を調べたところ、すべて良好であった。

【0132】＜高強度材を設けた成形装置の効果＞図1に示される構造の高強度材を設けた型と、図13

(a)に示される構造の高強度材を設けた押し型または高強度材だけからなる押し型とを用い、実施例1と同様にして加圧成形を行なった。型構成材および押し型構成

材と、型に設けた高強度材および押し型に設けた高強度材には、表6に示す材質を用いた。また、比較のために、それぞれ単一の材質からなる型および押し型を用いて同様な加圧成形を行なった。各材質の圧縮強度を表6に示す。

【0133】

【表6】

(19)

特開平7-232930

35

36

表 6

組み合わせ No.	型構成材		型の高強度材		押し型構成材	押し型の高強度材
	材質	圧縮強度 (MPa)	材質	圧縮強度 (MPa)		
1	エポキシ(シリカ)	約12	鉄	—*	型構成材と同じ	型の高強度材と同じ
2	シリカ	約 8	ステンレス	—*	型構成材と同じ	型の高強度材と同じ
3	セラミックス	約10	アルミ	約2000	型構成材と同じ	型の高強度材と同じ
4	セラミックス	約10	コステックストII	約50	押し型全体が型の高強度材と同じ	
5	セラミックス	約10	P.L.V(シリカ)	約35	押し型全体が型の高強度材と同じ	
6	セラミックス	約10	セラミックス	約 100	型構成材と同じ	型の高強度材と同じ
7	セラミックスQ	約 6	陶磁器	約 150	押し型全体がコステックストII (圧縮強度約50MPa)	
8 (比較)	コステックストII	約50	—	—	押し型全体が型構成材と同じ	
9 (比較)	エポキシ(シリカ)	約12	—	—	押し型全体が型構成材と同じ	

\*) 20MPa の加圧で破壊せず

【0134】表6に示すように組み合わせた成形装置を用いて、加圧成形を100回行なった。この結果、型および押し型がいずれも圧縮強度の高い材質だけから構成されている組み合わせNo. 8では、型にクラックは発生しなかったが、成形体を取り出すために型構成材を工具で破壊したとき、成形体が割れてしまうことがあった。このような成形体の割れは、5%の割合で発生した。また、型および押し型がいずれも圧縮強度の低い材質だけから構成されている組み合わせNo. 9では、成形時に型構成材にクラックが生じてそこにガラスが侵入し、成形体にバリが生じることがあった。このようなバリは、5%の割合で発生した。

【0135】これに対し、成形装置各部の圧縮強度が本発明における好ましい条件を満足する組み合わせNo. 1～7では、成形体の破損および型のクラック発生は全く認められなかった。

【0136】以上の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)は、本発明の生体組織代替材の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】加圧成形方法の一例を示す説明図である。

【図3】加圧成形方法の一例を示す説明図である。

【図4】加圧成形方法の一例を示す説明図である。

【図5】加圧成形方法の一例を示す説明図である。

【図6】本発明が適用される生体組織代替材の例を示し、(a)は人工椎体、(b)は人工椎間板、(c)は人工腸骨、(d)は人工気管のそれぞれ斜視図であり、(e)は骨ネジの側面図である。

【図7】好ましいセラミックス材料の組成を説明するためのSiO<sub>2</sub>-CaO-MgO成分組成図である。

【図8】ガラス材の変形量と印加圧力との関係を示すグ

ラフである。

【図9】ガラス材の変形量と印加圧力との関係を示すグラフである。

【図10】押し型挿入孔23の内面に高強度材25を設けた成形装置を示す端面図である。

【図11】押し型挿入孔23の内面に高強度材25を設けた成形装置を示す端面図である。

【図12】押し型挿入孔23の内面に高強度材25を設けた成形装置を示す端面図である。

【図13】(a)、(b)および(c)は、それぞれ一部が高強度材45で構成された押し型4を示す断面図である。

【図14】押し型挿入孔の内面に高強度材を設ける方法を説明する断面図である。

【図15】一部が高強度材で構成された押し型を作製する方法を説明する断面図である。

【符号の説明】

2 型

21 成形空間

22 スプルー

23 押し型挿入孔

24 抜け穴

25 高強度材

3 ガラス材

4 押し型

45 高強度材

5 鋳造枠

6 緩衝材

7 成形台

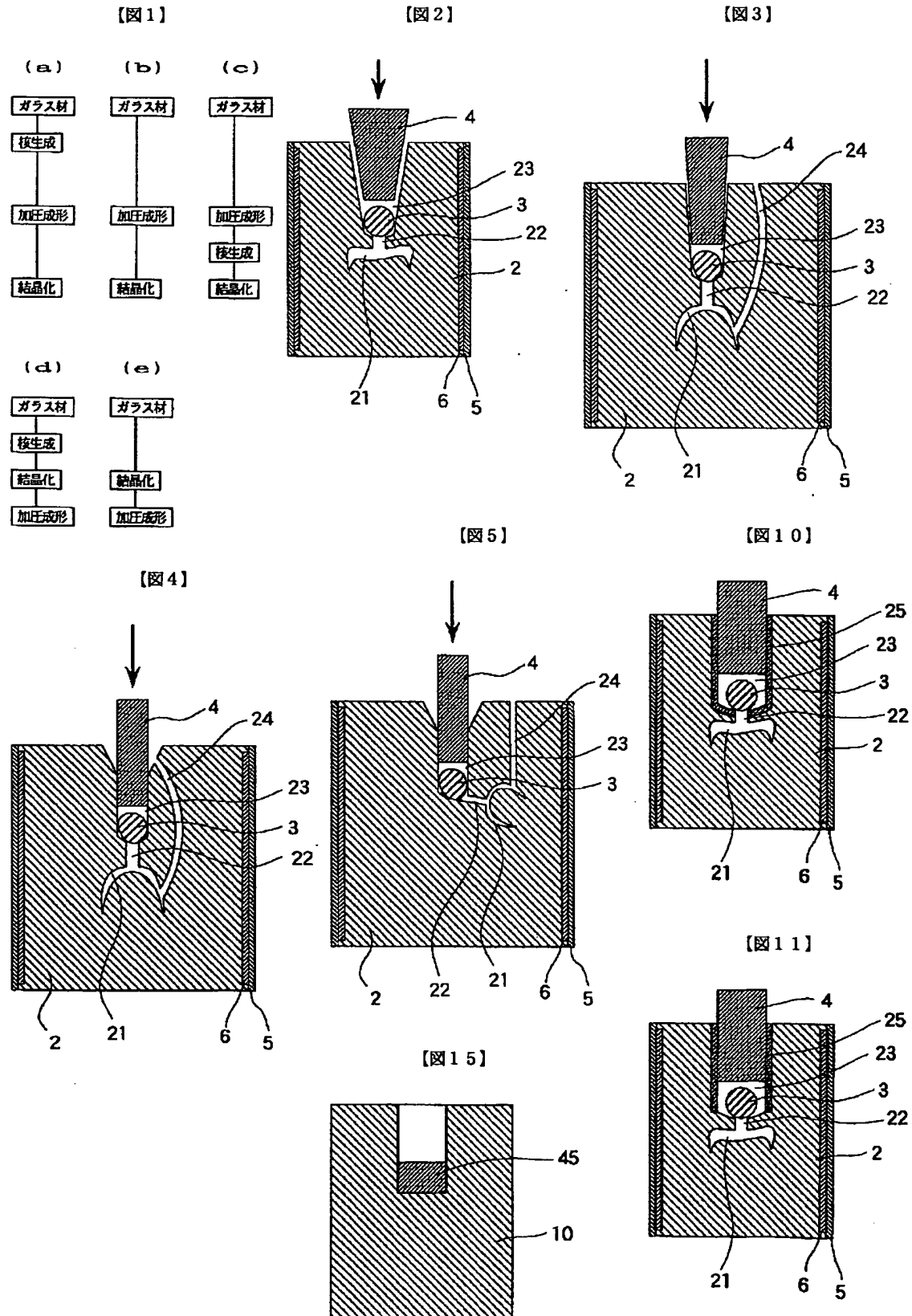
8 押し型挿入孔形成用型

9 ワックス成形体

10 押し型成形用型

(20)

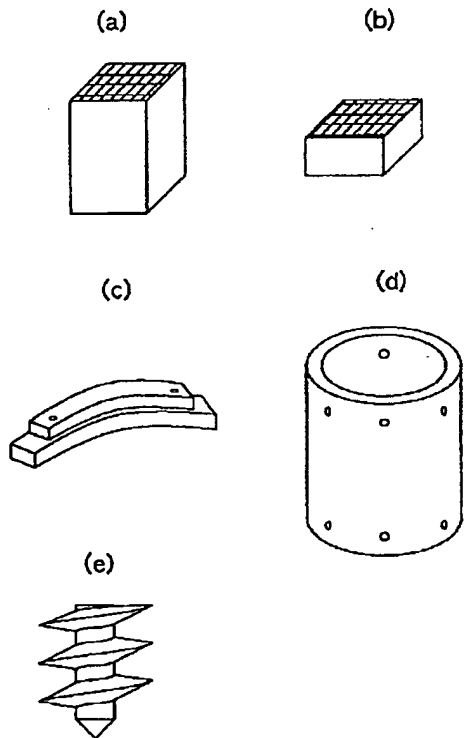
特開平7-232930



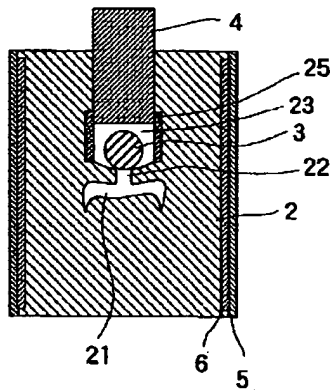
(21)

特開平7-232930

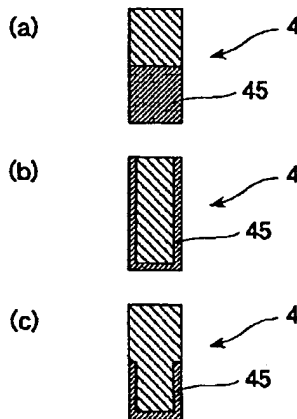
【図6】



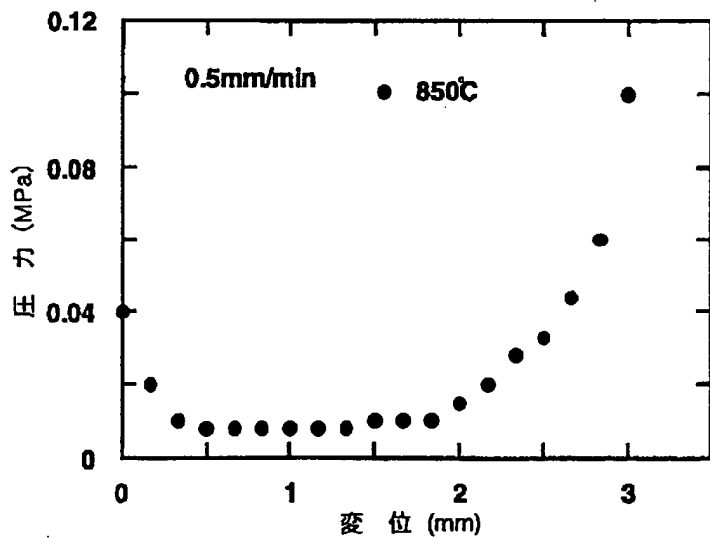
【図12】



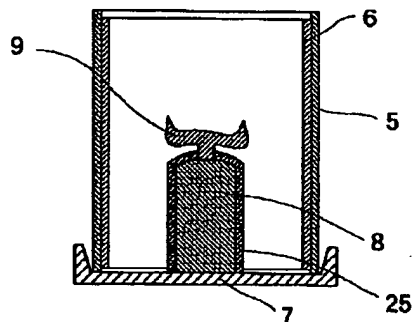
【図13】



【図8】



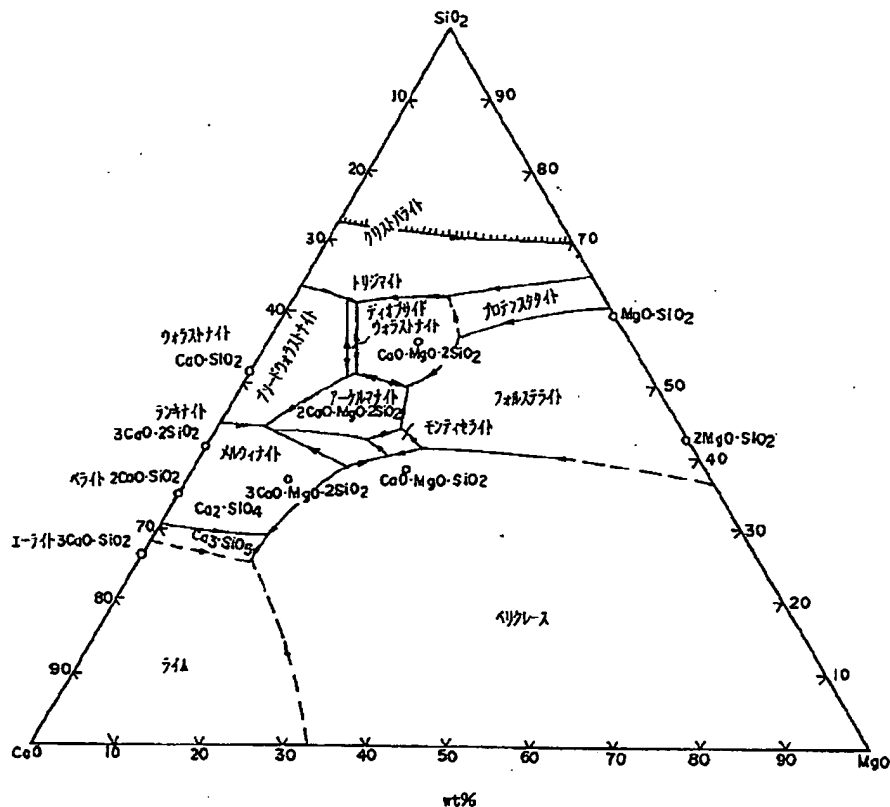
【図14】



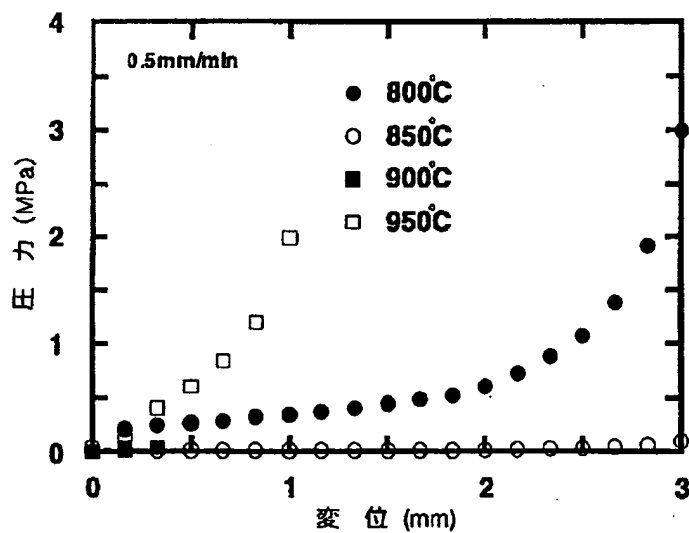
(22)

特開平7-232930

【図7】



【図9】



(23)

特開平 7-232930

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 10/00

(72) 発明者 浦部 哲夫

大阪府茨木市紫明園10-22

(72) 発明者 福間 正泰

大阪府枚方市香里ヶ丘9丁目2-1 D32

-304